

16/500819

PCT/JP03/03691

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

12.05.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 5月14日

REC'D. 27 JUN 2003

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-137870

[ST.10/C]:

[JP2002-137870]

出 願 人

Applicant(s):

株式会社ユアサコーポレーション

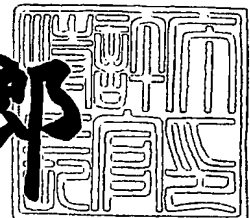
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

2003年 6月12日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3045821

【書類名】 特許願
【整理番号】 P02008
【提出日】 平成14年 5月14日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01M 10/40
【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市古曾部町二丁目3番21号 株式会社 ユ
アサ コーポレーション 内

【氏名】 藤井 明博

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府高槻市古曾部町二丁目3番21号 株式会社 ユ
アサ コーポレーション 内

【氏名】 塩崎 竜二

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府高槻市古曾部町二丁目3番21号 株式会社 ユ
アサ コーポレーション 内

【氏名】 温田 敏之

【特許出願人】
【識別番号】 000006688
【氏名又は名称】 株式会社 ユアサ コーポレーション
【代表者】 大坪愛雄

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 035172
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウム二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極と、負極と、非水電解質を備えたリチウム二次電池において、前記正極は、一般式 LiMn_2O_4 で表されスピネル構造を有するリチウムマンガン酸化物 (A) と、一般式 $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{O}_z$ で表され $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型層状構造を有するリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物 (B) とを含むことを特徴とするリチウム二次電池。

但し、

$$0 < x \leq 1.3$$

$$|a - b| < 0.03$$

$$0.8 \leq c < 1$$

$$1.7 \leq z \leq 2.3$$

$$a + b + c = 1$$

【請求項 2】 前記正極は、前記 (A) と前記 (B) とを 5 : 95 ~ 90 : 10 の比率で含むことを特徴とする請求項 1 記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム二次電池に関する。さらに詳しくは、高エネルギー密度を有し、高率放電性能に優れ、保存性能に優れたリチウム二次電池に用いる正極活物質に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、携帯電話、ノートパソコン等の携帯機器類、電気自動車等に用いる電源として非水電解質電池が注目されている。このような非水電解質電池の中で、現在最も広く市場に出回っているのがリチウム二次電池である。

【0003】

リチウム二次電池用正極活物質には、リチウムの挿入・脱離の繰り返しによっ

ても結晶構造が安定で、かつ電気化学的作動容量が大きいことが要求される。作動電圧が4 V付近のものとしては、リチウムコバルト酸化物 (LiCoO_2) やリチウムニッケル酸化物 (LiNiO_2)、またはスピネル構造を有するリチウムマンガン酸化物 (LiMn_2O_4) 等を基本構成とするリチウム含有遷移金属酸化物が知られている。この中で、現在、携帯機器類等に用いられる電池容量2 Ahレベルの小容量リチウム二次電池では、正極活物質として、サイクル性能、保存性能、充放電容量特性に優れるリチウムコバルト酸化物が広く採用されている。

【0004】

一方、電気自動車や電力貯蔵での使用を目的とした大型電池においては、電極スケールが大きいこと、電池内に蓄熱が起こりやすいことなどから、電極に用いる活物質の高い熱安定性が要求される。そこで、そのような大型電池に用いる正極活物質としては、リチウムニッケル酸化物やリチウムコバルト酸化物の使用を避け、熱安定性の高いことを理由として、スピネル構造を有するリチウムマンガン酸化物が採用される傾向にある。

【0005】

しかしながら、スピネル構造を有するリチウムマンガン酸化物は、重量あたりのエネルギー密度がリチウムコバルト酸化物の70%程度と小さく、さらに保存性能および充放電サイクル性能に関しても Mn^{2+} の溶出に伴う不活性化に代表される活物質の劣化速度が大きく、電池としての寿命が短いという問題点があった。

【0006】

このような観点から、エネルギー密度を改善する目的で、スピネル構造を有するリチウムマンガン酸化物 ($\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-z}\text{M}_z\text{O}_4$) と LiCoO_2 および $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ とポリアニリンとを混合した正極を用いる技術が特開2001-319647号公報に開示されている。この技術の特徴は、リチウムマンガン酸化物に充電容量の大きな $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ とポリアニリンとを混合することにより、初回充電時に負極の被膜形成等によって不活性化するLi量を補うことができるため、電池としての容量の増加が図れるところにある。しかしながら、前記 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ は、熱安定性が充分でないため、

たとえ少ない混合比率であっても大型電池へ採用するには問題があった。また、ポリアニリンの充放電反応領域は3 V付近であるため、4 V領域での使用を主とした上記組み合わせにおいては前記ポリアニリンは充電容量に殆ど寄与しないといった問題点があった。

【0007】

また、特開2000-100358号公報には、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-y-z}\text{M}_z\text{O}_2$ （ただし、 x は $0.9 \leq x \leq 1.2$ 、 y は $0.40 \leq y \leq 0.60$ 、 z は $0 \leq z \leq 0.2$ であり、 M はFe, Co, Cr, Al原子のいずれかから選択される。）で表されるリチウム-ニッケル-マンガン-M複合酸化物と、Fd3mスピネル構造を有し、 $\text{Li}_p\text{Mn}_2\text{O}_4$ （ただし、 p は $1 \leq p \leq 1.3$ である。）で表されるリチウム-マンガンスピネル複合酸化物とを混合して用いる技術が開示されている。しかしながら、同公報中にも指摘されているように、該 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-y-z}\text{M}_z\text{O}_2$ はスピネル構造を有するリチウムマンガン酸化物よりもさらに高率放電性能に劣る活物質であるため、優れた高率放電性能を有するリチウム二次電池とすることができないといった問題点があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、スピネル構造を有するリチウムマンガン酸化物の特徴である高い熱安定性を維持し、自己放電を抑制し保存性能に優れたリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

上記課題を達成するため、本発明者らは特に大型電池への適用を念頭に置き、特に高率放電性能の向上を目的として、スピネル構造のリチウムマンガン酸化物に混合して用いる活物質材料について検討を重ねた結果、スピネル構造のリチウムマンガン酸化物（A）に特定の組成のリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物（B）を混合して用いることにより、高い熱安定性を損なうことなく、高エネルギー密度を有し、高率放電性能に優れ、保存性能に優れたリチウム二次電池が得られることを見出し、本発明に至った。本発明の構成とその作用機構は次

の通りである。但し、作用機構については推定を含んでおり、その作用機構の成否は、本発明を制限するものではない。

【0010】

本発明は、正極と、負極と、非水電解質を備えたリチウム二次電池において、前記正極は、一般式 LiMn_2O_4 で表されスピネル構造を有するリチウムマンガン酸化物 (A) と、一般式 $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{O}_z$ (但し、 $0 < x \leq 1.3$, $|a - b| \leq 0.03$, $0.8 \leq c < 1$, $1.7 \leq z \leq 2.3$, $a + b + c = 1$) で表され $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型層状構造を有するリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物 (B) とを含むことを特徴とするリチウム二次電池である。

【0011】

また、前記正極は、前記 (A) と前記 (B) とを 5:95~90:10 の比率で含むことが好ましい。

【0012】

このような構成によれば、驚くべきことに、スピネル構造を有するリチウムマンガン酸化物の特徴である高い熱安定性を維持しながらも、エネルギー密度が高く、高率放電特性に優れ、保存特性に優れたリチウム二次電池とすることができる。

【0013】

本発明電池に用いる $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{O}_z$ で表されるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物 (B) の組成の選択にあたっては、Ni と Mn の構成元素比が極めて重要な要件となる。本発明によれば、Ni と Mn の元素比として、b の値と c の値との差の絶対値 (以下、" $|a - b|$ " という) を 0.03 未満とすることで、構造が安定し、充放電サイクル特性に優れた正極活物質となる。したがって、 $|a - b|$ が 0.03 を上回る場合は構造の不安定化を意味する。a が過剰となる、即ち、Ni が過剰の場合は LiNiO_2 の相ができるため充放電容量自体にさほど影響は無いが、充電末での熱安定性が極端に悪化する。また、b が過剰即ち、Mn が過剰の場合は LiMn_2O_3 のような $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型ではない不純相が形成する。この不純相は 4 V 領域に電極反応を持たないために活物質としての容量は減少する。また、不純相の存在は複合酸化物の結晶性の

低下を引き起こし、容量の減少はより大きなものとなる。従って、化学組成 Ni と Mn の構成元素比率は $|a - b| < 0.03$ の範囲内にあることが好ましい。また、 Co の構成元素比率が少ない場合は、比率の減少に伴い高率放電性能の低下が見られるため、リチウムマンガン酸化物と混合する相手としてはふさわしくない。また、初期充放電効率が悪くなるため、電池としてのエネルギー密度の低下が懸念されるため望ましくない。また、 $c = 1$ つまり、リチウムコバルト酸化物の場合は、 $40^{\circ}C$ 以上の高温雰囲気下で充電した際に Li の過度の引き抜きが生じてしまうが、 $0.8 \leq c < 1$ の範囲では高温雰囲気下での Li の過度の引き抜きが起こりにくくなる。これは、 Ni および Mn 元素が等量含まれることにより何らかの構造全体に寄与する安定性が生まれているためと思われる。故に、 Co 比は $0.8 \leq c < 1$ が好ましい。また、 $0 < x \leq 1.3$ の範囲であれば、リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物は良好な保存特性を保持した活物質となるため、リチウムマンガン酸化物と混合して正極として使用した際にも保存特性の向上が期待される。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施の形態を例示するが、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではない。

【0015】

本発明に係る非水電解質電池は、正極活物質を主要構成成分とする正極と、炭素質材料を主要構成成分とする負極と、電解質塩が非水溶媒に含有された非水電解質とから構成され、一般的には、正極と負極との間に、セパレータが設けられる。

【0016】

非水電解質は、一般にリチウム電池等への使用が提案されているものが使用可能である。非水溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状炭酸エステル類； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等の環状エステル類；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボ

ネート等の鎖状カーボネート類；ギ酸メチル、酢酸メチル、酪酸メチル等の鎖状エステル類；テトラヒドロフランまたはその誘導体；1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 4-ジブトキシエタン、メチルジグリム等のエーテル類；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；ジオキソランまたはその誘導体；エチレンスルフィド、スルホラン、スルトンまたはその誘導体等の単独またはそれら2種以上の混合物等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0017】

電解質塩としては、例えば、 LiClO_4 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiPF_6 , LiSCN , LiBr , LiI , Li_2SO_4 , $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$, NaClO_4 , NaI , NaSCN , NaBr , KClO_4 , KSCN 等のリチウム(Li)、ナトリウム(Na)またはカリウム(K)の1種を含む無機イオン塩、 LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$, $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$, $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$, $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}$, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-maleate}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-benzoate}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-phthalate}$ 、ステアリルスルホン酸リチウム、オクチルスルホン酸リチウム、ドデシルベンゼンスルホン酸リチウム等の有機イオン塩等が挙げられ、これらのイオン性化合物を単独、あるいは2種類以上混合して用いることが可能である。

【0018】

さらに、 LiBF_4 と $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ のようなパーフルオロアルキル基を有するリチウム塩とを混合して用いることにより、さらに電解質の粘度を下げるできるので、低温特性をさらに高めることができ、より望ましい。

【0019】

また、常温溶融塩を用いてもよい。

【0020】

非水電解質における電解質塩の濃度としては、高い電池特性を有する非水電解

質電池を確実に得るために、 $0.1\text{ mol/l} \sim 5\text{ mol/l}$ が好ましく、さらに好ましくは、 $1\text{ mol/l} \sim 2.5\text{ mol/l}$ である。

【0021】

本発明のリチウム二次電池の負極にはグラファイトで構成された電極が好適に使用される。

【0022】

本発明に用いるリチウムマンガン酸化物 (A) を合成するにあたっては、Li がスピネル構造の 8a サイトに、Mn が 16d サイトにそれぞれ過不足なく占有されるならば、製造方法は特に限定されるものではない。現実的には、二酸化マンガンとリチウム化合物との固相反応により容易に作製することが可能である。また、Mn 部位を置換している Mg、Al、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni などの置換元素についても、固相反応時に添加することで好適に作製することができる。

【0023】

前記置換元素の原料としては、金属、酸化物、塩、キレート、有機金属といった種々の形態が考えられるが、これらいずれの形態のものを用いてもよい。即ち、これら種々の形態の化合物は、いずれも熱をかけることで、一旦、金属酸化物の形態をとり、次いで、マンガン化合物もしくはリチウム化合物と固相反応するからである。

【0024】

前記固相反応を進行させるための熱処理条件は、酸素雰囲気下、 700°C 以上 900°C 以下の温度とすることで好適に合成することができる。前記熱処理温度が 700°C を下回ると、固相反応が進行せず、また 900°C より高いと固相反応が過度に進行する結果、極度に焼結化が進行するので好ましくない。より好ましくは 750°C 以上 850°C 以下の温度範囲であれば高い性能を有するリチウムマンガン酸化物 (A) を得ることができる。

【0025】

本発明に用いるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物 (B) を合成するにあたっては、前記した組成式および関係式を満たし、Li が $\alpha\text{-NaFeO}$

2 構造の 6 a サイトに、C o、M n および N i が 6 b サイトに、そして O が 6 c サイトにそれぞれ過不足なく占有されるならば、製造方法は特に限定されるものではない。現実的には、L i 化合物、M n 化合物、N i 化合物および C o 化合物を粉砕・混合し、熱的に分解混合させる方法、沈殿反応させる方法、または加水分解させる方法によって好適に合成することが可能である。なかでも、M n と N i と C o との複合沈殿化合物（以下「M n - N i - C o 混合物前駆体」ともいう）と L i 化合物とを原料とし、それらを混合・熱処理する方法が均一な複合酸化物を合成する上で好ましい。

【 0 0 2 6 】

前記 M n - N i - C o 混合物前駆体は、M n と N i と C o とが均一に混合された化合物であることが好ましい。この条件を満たす限りにおいては、前記 M n - N i - C o 混合物前駆体の製法は特に限定されないが、本発明に係るリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物（B）の元素の構成範囲では、L i の脱離・挿入による結晶構造の安定性が高いことが要求されるため、「M n、N i および C o の酸性水溶液を水酸化ナトリウム水溶液等のアルカリ水溶液で沈殿させる共沈製法」を採用してもよく、この方法によりとりわけ高い電池性能を示す正極活物質を作製することができる。このとき、これら M n、N i および C o の金属イオン量に対して、反応系内のアンモニウムイオン量を過剰量とした条件下で結晶成長の核を発生させると、極めて均質で嵩高い前駆体粒子の作製が可能となり、好ましい。アンモニウムイオンが存在しないと、これらの金属イオンが酸-塩基反応によって急速に沈殿形成するため、結晶配向が無秩序となって嵩密度の低い沈殿が形成されるので好ましくない。アンモニウムイオンが存在することにより、前記沈殿反応速度が金属-アンミン錯体形成反応を経由することで緩和され、結晶配向性がよく、嵩高くて一次粒子結晶の発達した沈殿を作製することが可能となるので好ましい。また、反応器形状や回転翼の種類といった装置因子や、反応槽内に沈殿物が滞在する時間、反応槽温度、総イオン量、液 p H、アンモニアイオン濃度、酸化数調整剤の濃度などの諸因子を選択することで、前記共沈化合物の粒子形状や嵩密度、表面積などの物性を制御することも可能となる。

【 0 0 2 7 】

前記Mn-Ni-Co混合物前駆体の原料は、Mn化合物としては酸化マンガン、炭酸マンガン、硫酸マンガン、硝酸マンガン等を、Ni化合物としては、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル等を、Co化合物としては、硫酸コバルト、硝酸コバルト等を、アンモニウム源としては、硫酸アンモニウム、アンモニア水等を一例として挙げるができる。

【0028】

前記Mn-Ni-Co混合物前駆体の作製に用いる原料としては、アルカリ水溶液と沈殿反応を形成するものであればどのような形態のものでも使用することができるが、好ましくは溶解度の高い金属塩を用いるとよい。この場合、Mnは複数の酸化数を取りうるが、沈殿形成時は2価の状態で結晶内に取り込まれることが好ましい。沈殿形成時にマンガンが酸化されると、結晶内に水が取り込まれやすくなり、焼結工程で不純相が生成する可能性がある。前記不純相としては LiMn_2O_3 が挙げられ、該 LiMn_2O_3 は活物質としては4V付において電氣的に不活性であり、容量低下の要因となる。この問題を解決する手段として、反応溶液へヒドラジン等の還元剤を入れたり、反応容器内を不活性ガスで満たして、酸素を取り除いたりする方法が採られる。この技術を用いた製法としては、特開平11-317224号公報、特開2000-3706号公報、特開平11-312519号公報、あるいは特開平11-307093号公報が知られている。なお、水酸化物の共存下で沈殿形成を行った場合、その形態は水酸化物が主たる生成物となるが、Mnなどは沈殿前駆体の乾燥工程で酸化物の形態となることもある。

【0029】

また、前記Mn-Ni-Co混合物前駆体は、Co化合物上にMnおよびNiの化合物を被覆処理によって作製してもよい。即ち、Co化合物の懸濁液中にMnおよびNiの入った溶液を滴下することで均一にMn-Ni沈殿を析出させる。Co化合物としては溶解度が低いものであれば特に限定されないが、好ましくは、酸化コバルト(II)、水酸化酸化コバルト(III)、四酸化二コバルト(III)一コバルト(II)、水酸化コバルト(II)などを使用すると良い。先に述べたとおり、Mnを使用するので、反応系内部は還元雰囲気にする必要がある。また、Co化合

物上に均一に結晶成長させるためには、アンモニウムイオンの存在が必要であるが、すでにC o 化合物が存在するので、条件によっては存在させなくてもよい。

【 0 0 3 0 】

このようにして作製したM n - N i - C o 混合物前駆体とL i 化合物とを混合し、熱処理することにより、本発明に係るリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物 (B) を好適に作製することができる。前記L i 化合物としては、水酸化リチウム、炭酸リチウムを用いることで好適に製造することができる。

【 0 0 3 1 】

このときの熱処理条件としては、酸素雰囲気下、7 0 0 ℃以上9 0 0 ℃以下の温度範囲において好適に製造することができる。前記熱処理温度が7 0 0 ℃を下回ると、固相反応が進行せず、また9 0 0 ℃より高いと固相反応が過度に進行する結果、極度に焼結化が進行するので好ましくない。より好ましくは7 5 0 ℃以上8 5 0 ℃以下の温度範囲であれば高い特性を有する高い性能を有するリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物 (B) を得ることができる。

【 0 0 3 2 】

負極材料としては、リチウム金属、リチウム合金 (リチウム-アルミニウム、リチウム-鉛、リチウム-錫、リチウム-アルミニウム-錫、リチウム-ガリウム、およびウッド合金等のリチウム金属含有合金) の他、リチウムを吸蔵・放出可能な合金、炭素材料 (例えばグラファイト、ハードカーボン、低温焼成炭素、非晶質カーボン等) 等が挙げられる。これらの中でもグラファイトは、金属リチウムに極めて近い作動電位を有し、高い作動電圧での充放電を実現できる。また、電解質塩としてリチウム塩を採用した場合に自己放電を少なくでき、かつ充放電における不可逆容量を少なくできるので、負極材料として好ましい。例えば、人造黒鉛、天然黒鉛が好ましい。特に、負極活物質粒子表面を不定形炭素等で修飾してあるグラファイトは、充電中のガス発生が少ないことから望ましい。

【 0 0 3 3 】

以下に、好適に用いることのできるグラファイトのエックス線回折等による分析結果を示す；

格子面間隔 (d_{002}) 0. 3 3 3 ~ 0. 3 5 0 n m

a 軸方向の結晶子の大きさ L_a 20 nm 以上

c 軸方向の結晶子の大きさ L_c 20 nm 以上

真密度 2.00 ~ 2.25 g/cm³

【0034】

また、グラファイトに、スズ酸化物、ケイ素酸化物等の金属酸化物、リン、ホウ素、アモルファスカーボン等を添加して改質を行うことも可能である。特に、グラファイトの表面を上記の方法によって改質することで、電解質の分解を抑制し電池特性を高めることが可能であり望ましい。さらに、グラファイトに対して、リチウム金属、リチウム-アルミニウム、リチウム-鉛、リチウム-スズ、リチウム-アルミニウム-スズ、リチウム-ガリウム、およびウッド合金等のリチウム金属含有合金等を併用することや、あらかじめ電気化学的に還元することによってリチウムが挿入されたグラファイト等も負極活物質として使用可能である。

【0035】

正極活物質の粉体および負極材料の粉体は、平均粒子サイズ 100 μ m 以下であることが望ましい。特に、正極活物質の粉体は、非水電解質電池の高出力特性を向上する目的で 10 μ m 以下であることが望ましい。粉体を所定の形状で得るためには粉碎機や分級機が用いられる。例えば乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、ジェットミル、カウンタージェットミル、旋回気流型ジェットミルや篩等が用いられる。粉碎時には水、あるいはヘキサン等の有機溶剤を共存させた湿式粉碎を用いることもできる。分級方法としては、特に限定はなく、篩や風力分級機などが、乾式、湿式ともに必要に応じて用いられる。

【0036】

以上、正極および負極の主要構成成分である正極活物質および負極材料について詳述したが、前記正極および負極には、前記主要構成成分の他に、導電剤、結着剤、増粘剤、フィラー等が、他の構成成分として含有されてもよい。

【0037】

導電剤としては、電池性能に悪影響を及ぼさない電子伝導性材料であれば限定

されないが、通常、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等）、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンウイスカー、炭素繊維、金属（銅、ニッケル、アルミニウム、銀、金等）粉、金属繊維、導電性セラミックス材料等の導電性材料を1種またはそれらの混合物として含ませることができる。

【 0 0 3 8 】

これらの中で、導電剤としては、電子伝導性および塗工性の観点よりアセチレンブラックが望ましい。導電剤の添加量は、正極または負極の総重量に対して0.1重量%～50重量%が好ましく、特に0.5重量%～30重量%が好ましい。特にアセチレンブラックを0.1～0.5 μm の超微粒子に粉碎して用いると必要炭素量を削減できるため望ましい。これらの混合方法は、物理的な混合であり、その理想とするところは均一混合である。そのため、V型混合機、S型混合機、掻き機、ボールミル、遊星ボールミルといったような粉体混合機を乾式、あるいは湿式で混合することが可能である。

【 0 0 3 9 】

前記結着剤としては、通常、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリエチレン、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム（SBR）、フッ素ゴム等のゴム弾性を有するポリマーを1種または2種以上の混合物として用いることができる。結着剤の添加量は、正極または負極の総重量に対して1～50重量%が好ましく、特に2～30重量%が好ましい。

【 0 0 4 0 】

前記増粘剤としては、通常、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース等の多糖類等を1種または2種以上の混合物として用いることができる。また、多糖類のようにリチウムと反応する官能基を有する増粘剤は、例えばメチル化する等してその官能基を失活させておくことが望ましい。増粘剤の添加量は、正極または負極の総重量に対して0.5～10重量%が好ましく、特に1～2重量%が好ましい。

【0041】

フィラーとしては、電池性能に悪影響を及ぼさない材料であれば何でも良い。通常、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系ポリマー、無定形シリカ、アルミナ、ゼオライト、ガラス、炭素等が用いられる。フィラーの添加量は、正極または負極の総重量に対して添加量は30重量%以下が好ましい。

【0042】

正極および負極は、前記活物質、導電剤および結着剤をN-メチルピロリドン、トルエン等の有機溶媒に混合させた後、得られた混合液を下記に詳述する集電体の上に塗布し、乾燥することによって、好適に作製される。前記塗布方法については、例えば、アプリケーションロールなどのローラーコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード方式、スピンコーティング、バーコータ等の手段を用いて任意の厚みおよび任意の形状に塗布することが望ましいが、これらに限定されるものではない。

【0043】

集電体としては、構成された電池において悪影響を及ぼさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、正極用集電体としては、アルミニウム、チタン、ステンレス鋼、ニッケル、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス等の他に、接着性、導電性および耐酸化性向上の目的で、アルミニウムや銅等の表面をカーボン、ニッケル、チタンや銀等で処理した物を用いることができる。負極用集電体としては、銅、ニッケル、鉄、ステンレス鋼、チタン、アルミニウム、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス、Al-Cd合金等の他に、接着性、導電性、耐還元性の目的で、銅等の表面をカーボン、ニッケル、チタンや銀等で処理した物を用いることができる。これらの材料については表面を酸化処理することも可能である。

【0044】

集電体の形状については、フォイル状の他、フィルム状、シート状、ネット状、パンチまたはエキスパンドされた物、ラス体、多孔質体、発砲体、繊維群の形成体等が用いられる。厚みの限定は特にないが、1~500 μ mのものが用いられる。これらの集電体の中で、正極としては、耐酸化性に優れているアルミニウ

ム箔が、負極としては、耐還元性、且つ電導性に優れ、安価な銅箔、ニッケル箔、鉄箔、およびそれら的一部を含む合金箔を使用することが好ましい。さらに、粗面表面粗さが $0.2\mu\text{mRa}$ 以上の箔であることが好ましく、これにより正極活物質または負極材料と集電体との密着性は優れたものとなる。よって、このような粗面を有することから、電解箔を使用するのが好ましい。特に、ハナ付き処理を施した電解箔は最も好ましい。さらに、該箔に両面塗工する場合、箔の表面粗さが同じ、またはほぼ等しいことが望まれる。

【0045】

非水電解質電池用セパレータとしては、優れた高率放電性能を示す多孔膜や不織布等を、単独あるいは併用することが好ましい。非水電解質電池用セパレータを構成する材料としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等に代表されるポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等に代表されるポリエステル系樹脂、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンーパーフルオロビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデンーテトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンートリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロアセトン共重合体、フッ化ビニリデンーエチレン共重合体、フッ化ビニリデンープロピレン共重合体、フッ化ビニリデンートリフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンーテトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデンーエチレンーテトラフルオロエチレン共重合体等を挙げることができる。

【0046】

非水電解質電池用セパレータの空孔率は強度の観点から98体積%以下が好ましい。また、充放電特性の観点から空孔率は20体積%以上が好ましい。

【0047】

また、非水電解質電池用セパレータは、例えばアクリロニトリル、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、メチルメタアクリレート、ビニルアセテート、ビニルピロリドン、ポリフッ化ビニリデン等のポリマーと電解質とで構成されるポリマーゲルを用いてもよい。

【 0 0 4 8 】

本発明の非水電解質を上記のようにゲル状態で用いると、漏液を防止する効果がある点で好ましい。

【 0 0 4 9 】

さらに、非水電解質電池用セパレータは、上述したような多孔膜や不織布等とポリマーゲルを併用して用いると、電解質の保液性が向上するため望ましい。即ち、ポリエチレン微孔膜の表面および微孔壁面に厚さ数 μm 以下の親溶媒性ポリマーを被覆したフィルムを形成し、前記フィルムの微孔内に電解質を保持させることで、前記親溶媒性ポリマーがゲル化する。

【 0 0 5 0 】

前記親溶媒性ポリマーとしては、ポリフッ化ビニリデンの他、エチレンオキシド基やエステル基等を有するアクリレートモノマー、エポキシモノマー、イソシアナート基を有するモノマー等が架橋したポリマー等が挙げられる。該モノマーは、ラジカル開始剤を併用して加熱や紫外線（UV）を用いたり、電子線（EB）等の活性光線等を用いて架橋反応を行わせることが可能である。

【 0 0 5 1 】

前記親溶媒性ポリマーには、強度や物性制御の目的で、架橋体の形成を妨害しない範囲の物性調整剤を配合して使用することができる。前記物性調整剤の例としては、無機フィラー類（酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化鉄などの金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの金属炭酸塩）、ポリマー類（ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート等）等が挙げられる。前記物性調整剤の添加量は、架橋性モノマーに対して通常 50 重量%以下、好ましくは 20 重量%以下である。

【 0 0 5 2 】

前記アクリレートモノマーについて例示すると、二官能以上の不飽和モノマーが好適に挙げられ、より具体例には、2 官能（メタ）アクリレート（エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレー

ト、アジピン酸・ジネオペンチルグリコールエステルジ（メタ）アクリレート、重合度2以上のポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、重合度2以上のポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリオキシエチレン／ポリオキシプロピレン共重合体のジ（メタ）アクリレート、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ヘキサメチレングリコールジ（メタ）アクリレート等}、3官能（メタ）アクリレート（トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、グリセリンのエチレンオキシド付加物のトリ（メタ）アクリレート、グリセリンのプロピレンオキシド付加物のトリ（メタ）アクリレート、グリセリンのエチレンオキシド、プロピレンオキシド付加物のトリ（メタ）アクリレート等}、4官能以上の多官能（メタ）アクリレート（ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジグリセリンヘキサ（メタ）アクリレート等）が挙げられる。これらのモノマーを単独もしくは、併用して用いることができる。

【0053】

前記アクリレートモノマーには、物性調整等の目的で1官能モノマーを添加することもできる。前記一官能モノマーの例としては、不飽和カルボン酸（アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、けい皮酸、ビニル安息香酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、メチレンマロン酸、アコニット酸等）、不飽和スルホン酸（スチレンスルホン酸、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等）またはそれらの塩（Li塩、Na塩、K塩、アンモニウム塩、テトラアルキルアンモニウム塩等）、またこれらの不飽和カルボン酸をC1～C18の脂肪族または脂環式アルコール、アルキレン（C2～C4）グリコール、ポリアルキレン（C2～C4）グリコール等で部分的にエステル化したもの（メチルマレート、モノヒドロキシエチルマレート、など）、およびアンモニア、1級または2級アミンで部分的にアミド化したもの（マレイン酸モノアミド、N-メチルマレイン酸モノアミド、N,N-ジエチルマレイン酸モノアミドなど）、（メタ）アクリル酸エステル〔C1～C18の脂肪族（メチル、エチル、プロピル、ブチル、2-エチルヘキシル、ステアリル等）アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル、またはアルキレン（C2～C4）グリコール（エ

チレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール等) および
 ポリアルキレン (C2~C4) グリコール (ポリエチレングリコール、ポリプロ
 ピレングリコール) と (メタ) アクリル酸とのエステル] ; (メタ) アクリルア
 ミドまたはN-置換 (メタ) アクリルアミド [(メタ) アクリルアミド、N-メ
 チル (メタ) アクリルアミド、N-メチロール (メタ) アクリルアミド等] ; ビ
 ニルエステルまたはアリルエステル [酢酸ビニル、酢酸アリル等] ; ビニルエー
 テルまたはアリルエーテル [ブチルビニルエーテル、ドデシルアリルエーテル等
] ; 不飽和ニトリル化合物 [(メタ) アクリロニトリル、クロトンニトリル等]
 ; 不飽和アルコール [(メタ) アリルアルコール等] ; 不飽和アミン [(メタ)
 アリルアミン、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノエ
 チル (メタ) アクリレート等] ; 複素環含有モノマー [N-ビニルピロリドン、
 ビニルピリジン等] ; オレフィン系脂肪族炭化水素 [エチレン、プロピレン、ブ
 チレン、イソブチレン、ペンテン、(C6~C50) α -オレフィン等] ; オレ
 フィン系脂環式炭化水素 [シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、
 ノルボルネン等] ; オレフィン系芳香族炭化水素 [スチレン、 α -メチルスチレ
 ン、スチルベン等] ; 不飽和イミド [マレイミド等] ; ハロゲン含有モノマー [
 塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン等
] 等が挙げられる。

【0054】

前記エポキシモノマーについて例示すると、グリシジルエーテル類 {ビスフェ
 ノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、臭素
 化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、フェノールノボラックグリシジルエ
 ーテル、クレゾールノボラックグリシジルエーテル等}、グリシジルエステル類
 {ヘキサヒドロフタル酸グリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステル等
 }、グリシジルアミン類 {トリグリシジルイソシアヌレート、テトラグリシジル
 ジアミノフェニルメタン等}、線状脂肪族エポキシサイド類 {エポキシ化ポリブタ
 ジエン、エポキシ化大豆油等}、脂環族エポキシサイド類 {3, 4エポキシ-6メ
 チルシクロヘキシルメチルカルボキシレート、3, 4エポキシシクロヘキシルメ
 チルカルボキシレート等} 等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂は、単独もし

くは硬化剤を添加して硬化させて使用することができる。

【0055】

前記硬化剤の例としては、脂肪族ポリアミン類 {ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、3, 9-(3-アミノプロピル)-2, 4, 8, 10-テトロオキサスピロ[5, 5]ウンデカン等}、芳香族ポリアミン類 {メタキシレンジアミン、ジアミノフェニルメタン等}、ポリアミド類 {ダイマー酸ポリアミド等}、酸無水物類 {無水フタル酸、テトラヒドロメチル無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水メチルナジック酸}、フェノール類 {フェノールノボラック等}、ポリメルカプタン {ポリサルファイド等}、第三アミン類 {トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等}、ルイス酸錯体 {三フッ化ホウ素・エチルアミン錯体等} 等が挙げられる。

【0056】

前記イソシアナート基を有するモノマーについて例示すると、トルエンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアナート、2, 2, 4(2, 2, 4)-トリメチル-ヘキサメチレンジイソシアナート、p-フェニレンジイソシアナート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート、3, 3'-ジメチルジフェニル4, 4'-ジイソシアナート、ジアニシジンジイソシアナート、m-キシレンジイソシアナート、トリメチルキシレンジイソシアナート、イソフォロンジイソシアナート、1, 5-ナフタレンジイソシアナート、trans-1, 4-シクロヘキシルジイソシアナート、リジンジイソシアナート等が挙げられる。

【0057】

前記イソシアナート基を有するモノマーを架橋するにあたって、ポリオール類およびポリアミン類 [2官能化合物 {水、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等}、3官能化合物 {グリセリン、トリメチロールプロパン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、トリエタノールアミン等}、4官能化合物 {ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、トリレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、テトラメチロールシクロヘ

キサン、メチルグルコシド等}、5官能化合物{2, 2, 6, 6-テトラキス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサノール、ジエチレントリアミンなど}、6官能化合物{ソルビトール、マンニトール、ズルシトール等}、8官能化合物{スクロース等}]、およびポリエーテルポリオール類{前記ポリオールまたはポリアミンのプロピレンオキサイドおよび/またはエチレンオキサイド付加物}、ポリエステルポリオール[前記ポリオールと多塩基酸{アジピン酸、o, m, p-フタル酸、コハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、リシノール酸}との縮合物、ポリカプロラクトンポリオール{ポリε-カプロラクトン等}、ヒドロキシカルボン酸の重縮合物等]等、活性水素を有する化合物を併用することができる。

【0058】

前記架橋反応にあたって、触媒を併用することができる。前記触媒について例示すると、有機スズ化合物類、トリアルキルホスフィン類、アミン類[モノアミン類{N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、トリエチルアミン等}、環状モノアミン類{ピリジン、N-メチルモルホリン等}、ジアミン類{N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチル1, 3-ブタンジアミン等}、トリアミン類{N, N, N', N'-ペンタメチルジエチレントリアミン等}、ヘキサミン類{N, N, N', N'-テトラ(3-ジメチルアミノプロピル)-メタンジアミン等}、環状ポリアミン類{ジアザビシクロオクタン(DABCO)、N, N'-ジメチルピペラジン、1, 2-ジメチルイミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7(DBU)等}等、およびそれらの塩類等が挙げられる。

【0059】

本発明に係る非水電解質電池は、電解質を、例えば、非水電解質電池用セパレータと正極と負極とを積層する前または積層した後に注液し、最終的に、外装材で封止することによって好適に作製される。また、正極と負極とが非水電解質電池用セパレータを介して積層された発電要素を巻回してなる非水電解質電池においては、電解質は、前記巻回の前後に発電要素に注液されるのが好ましい。注液法としては、常圧で注液することも可能であるが、真空含浸方法や加圧含浸方法も使用可能である。

【0060】

リチウム二次電池の外装体の材料としては、ニッケルメッキした鉄やステンレススチール、アルミニウム、金属樹脂複合フィルム等が一例として挙げられる。例えば、金属箔を樹脂フィルムで挟み込んだ構成の金属樹脂複合フィルムが好ましい。前記金属箔の具体例としては、アルミニウム、鉄、ニッケル、銅、ステンレス鋼、チタン、金、銀等、ピンホールのない箔であれば限定されないが、好ましくは軽量且つ安価なアルミニウム箔が好ましい。また、電池外部側の樹脂フィルムとしては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ナイロンフィルム等の突き刺し強度に優れた樹脂フィルムを、電池内部側の樹脂フィルムとしては、ポリエチレンフィルム、ナイロンフィルム等の、熱融着可能であり、かつ耐溶剤性を有するフィルムが好ましい。

【0061】

リチウム二次電池の構成については特に限定されるものではなく、正極、負極および単層または複層のセパレータを有するコイン電池やボタン電池、さらに、正極、負極およびロール状のセパレータを有する円筒型電池、角型電池、扁平型電池等が一例として挙げられる。

【0062】

【実施例】

以下に、実施例に基づき、本発明をさらに詳細に説明する。尚、これらの記載は本発明を何ら限定するものではなく、試験方法や構成する電池の正極、負極（負極材料）、電解質、セパレータ並びに電池形状等は任意である。

【0063】

（活物質合成例1） $\text{LiNi}_{0.005}\text{Mn}_{0.005}\text{Co}_{0.99}\text{O}_2$ 被覆法 (B-01a)

容積1リットルの密閉型反応槽に水500mlと25%アンモニア水(1g)と水酸化コバルト100gを投入し、3%水酸化ナトリウム水溶液でpH11.0±0.1に調節した。外部ヒーターにより反応槽内溶液温度を50℃に保った。純度99.9%のアルゴンガスを反応溶液に吹き込み、溶存酸素を除去した。錨型攪拌翼を用いて溶液を800rpmの回転速度で攪拌した。金属原料溶液として、硫酸マンガン5水和物(0.65g)と硫酸ニッケル6水和物(0.71

g) とヒドラジン 1 水和物 (0. 0 1 g) が溶解している水溶液 1 0 0 m l を作製し、これを 2. 0 m l / m i n の流量で前記反応槽に連続的に滴下した。これと同期して、5 % アンモニア溶液を 0. 6 m l / m i n の流量で滴下混合した。滴下中の反応溶液の p H が $11. 0 \pm 0. 1$ に保たれるよう、3 2 % 水酸化ナトリウム水溶液を断続的に投入した。また、反応槽内の溶液温度が 50°C となるように断続的にヒーターで制御した。得られた混合スラリーはろ過と水洗を繰り返して、不要のアルカリ成分を取り除いたのち、 80°C で一晚乾燥した。

【0 0 6 4】

得られた粉末を $75\ \mu\text{m}$ 未満に篩い分け、水酸化リチウム一水塩粉末を $\text{Li} / (\text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co}) = 1. 0$ となるように秤量し、遊星運動型混練器を用いて混合した。該混合物をアルミナ製こう鉢に充てんし、電気炉を用いて、ドライエア流通下、 $100^{\circ}\text{C} / \text{hr}$ の昇温速度で 850°C まで昇温した後、 850°C の温度を 1 5 h r 保持し、次いで、 $100^{\circ}\text{C} / \text{hr}$ の冷却速度で 200°C まで冷却し、その後放冷した。得られた粉体を $75\ \mu\text{m}$ に篩い分けした。

【0 0 6 5】

エックス線回折測定の結果、得られた粉末は空間群 $R\bar{3}/m$ に帰属される単一相であることがわかった。プラズマ発光分析 (以下、単に「ICP」ともいう) による組成分析の結果、 $\text{LiNi}_{0.005}\text{Mn}_{0.005}\text{Co}_{0.99}\text{O}_2$ 組成を確認した。これを活物質 B-01a とする。

【0 0 6 6】

(活物質合成例 2) $\text{LiNi}_{0.01}\text{Mn}_{0.01}\text{Co}_{0.98}\text{O}_2$ 被覆法 (B-02a)

2 5 % アンモニア水 (1 g) に代えて 2 5 % アンモニア水 (2 g) を用い、金属原料溶液として、硫酸マンガン 5 水和物 (1. 3 g) と硫酸ニッケル 6 水和物 (1. 4 1 g) とヒドラジン 1 水和物 (0. 0 1 g) が溶解している水溶液 1 0 0 m l を用いたことを除いては上記 (活物質合成例 1) と同様にして粉末を得た。

【0 0 6 7】

エックス線回折測定の結果、得られた粉末は空間群 $R\bar{3}/m$ に帰属される単一相であることがわかった。ICP の結果、 $\text{LiNi}_{0.01}\text{Mn}_{0.01}\text{Co}_{0.98}\text{O}_2$ 組

成を確認した。これを活物質B-02aとする。

【0068】

(活物質合成例3) $\text{LiNi}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.95}\text{O}_2$ 被覆法 (B-03a)

25%アンモニア水(1g)に代えて25%アンモニア水(5g)を用い、金属原料溶液として、硫酸マンガン5水和物(3.24g)と硫酸ニッケル6水和物(3.53g)とヒドラジン1水和物(0.02g)が溶解している水溶液100mlを用いたことを除いては上記(活物質合成例1)と同様にして粉末を得た。

【0069】

エックス線回折測定の結果、得られた粉末は空間群 $R\bar{3}m$ に帰属される単一相であることがわかった。ICPの結果、 $\text{LiNi}_{0.025}\text{Mn}_{0.025}\text{Co}_{0.95}\text{O}_2$ 組成を確認した。これを活物質B-03aとする。

【0070】

(活物質合成例4) $\text{LiNi}_{0.025}\text{Mn}_{0.025}\text{Co}_{0.95}\text{O}_2$ 共沈法 (B-03b)

密閉型反応槽に水を3.5リットル入れた。さらに $\text{pH}=11.6$ となるよう、32%水酸化ナトリウム水溶液を加えた。パドルタイプの攪拌羽根を備えた攪拌機を用いて1200rpmの回転速度で攪拌し、外部ヒーターにより反応槽内溶液温度を50℃に保った。また、前記反応槽内溶液にアルゴンガスを吹き込んで、溶液内の溶存酸素を除去した。硫酸マンガン5水和物(0.044mol/l)と硫酸ニッケル6水和物(0.044mol/l)と硫酸コバルト7水和物(1.670mol/l)とヒドラジン1水和物(0.0101mol/l)が溶解している原料溶液を作製した。該原料溶液を3.17ml/minの流量で前記反応槽に連続的に滴下した。これと同期して、12mol/lのアンモニア溶液を0.22ml/minの流量で滴下混合した。また、前記反応槽内溶液の pH が11.4と一定になるよう、32%水酸化ナトリウム水溶液を断続的に投入した。また、前記反応槽内の溶液温度が50℃と一定になるよう断続的にヒーターで制御した。また、前記反応槽内が還元雰囲気となるよう、アルゴンガスを液中に直接吹き込んだ。また、溶液量が3.5リットルと常に一定量となるよう、フローポンプを使ってスラリーを系外に排出した。反応開始から60時間経過

後、そこから5時間の間に、反応晶析物であるNi-Mn-Co複合酸化物のスラリーを採取した。採取したスラリーを水洗、ろ過し、80℃で一晩乾燥させ、Ni-Mn-Co共沈前駆体の乾燥粉末を得た。

【0071】

得られたNi-Mn-Co共沈前駆体粉末を75μm未満に篩い分け、水酸化リチウム-水塩粉末を $\text{Li} / (\text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co}) = 1.0$ となるように秤量し、遊星型混練器を用いて混合した。これをアルミナ製こう鉢に充てんし、電気炉を用いて、ドライエア流通下、100℃/hrの昇温速度で850℃まで昇温し、850℃の温度を15hr保持し、次いで、100℃/hrの冷却速度で200℃まで冷却し、その後放冷した。得られた粉体を75μm以下に篩い分けすることでリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物の粉末を得た。

【0072】

エックス線回折測定の結果、得られた粉末は空間群R3/mに帰属される単一相であることがわかった。ICPの結果、 $\text{LiNi}_{0.025}\text{Mn}_{0.025}\text{Co}_{0.95}\text{O}_2$ 組成を確認した。これを活物質B-03bとする。

【0073】

(活物質合成例5) $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{Co}_{0.90}\text{O}_2$ 被覆法 (B-04a)

25%アンモニア水(1g)に代えて25%アンモニア水(10g)を用い、金属原料溶液として、硫酸マンガン5水和物(6.48g)と硫酸ニッケル6水和物(7.07g)とヒドラジン1水和物(0.05g)が溶解している水溶液100mlを用いたことを除いては上記(活物質合成例1)と同様にして粉末を得た。

【0074】

エックス線回折測定の結果、得られた粉末は空間群R3/mに帰属される単一相であることがわかった。ICPの結果、 $\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{Co}_{0.90}\text{O}_2$ 組成を確認した。これを活物質B-04aとする。

【0075】

(活物質合成例6) $\text{LiNi}_{0.0835}\text{Mn}_{0.0835}\text{Co}_{0.833}\text{O}_2$ 共沈法 (B-05b)

原料溶液として、硫酸マンガン5水和物(0.147mol/l)と硫酸ニッ

ケル6水和物 ($0.147 \text{ mol} / 1$) と硫酸コバルト7水和物 ($1.464 \text{ mol} / 1$) とヒドラジン1水和物 ($0.0101 \text{ mol} / 1$) が溶解している原料溶液を用いたことを除いては、上記(活物質合成例4)と同様にして粉末を得た。

【0076】

エックス線回折測定の結果、得られた粉末は空間群 $R\bar{3} / m$ に帰属される単一相であることがわかった。ICPの結果、 $\text{LiNi}_{0.0835}\text{Mn}_{0.0835}\text{Co}_{0.833}\text{O}_2$ 組成を確認した。これを活物質B-05aとする。

【0077】

(活物質合成例7) LiCoO_2 (B-Co)

四酸化三コバルトと炭酸リチウムを元素比が1:1となるように秤量して遊星型混練器を用いて混合した。これをアルミナ製こう鉢に充てんし、電気炉を用いて、ドライエア流通下、 $100^\circ\text{C} / \text{hr}$ で 850°C まで昇温、 850°C にて15 hr 保持し、 $100^\circ\text{C} / \text{hr}$ で 200°C まで冷却し、その後放冷した。得られた粉体を $75 \mu\text{m}$ 以下に篩い分けした。

【0078】

エックス線回折測定の結果、得られた粉体は空間群 $R\bar{3} / m$ に帰属される単一相であることがわかった。ICPの結果、 LiCoO_2 組成を確認した。これを活物質B-Coとする。

【0079】

(活物質合成例8) $\text{LiNi}_{0.165}\text{Mn}_{0.165}\text{Co}_{0.67}\text{O}_2$ 被覆法 (B-11a)

25%アンモニア水 (1 g) に代えて25%アンモニア水 (20 g) を用い、金属原料溶液として、硫酸マンガン5水和物 (21.4 g) と硫酸ニッケル6水和物 (23.3 g) とヒドラジン1水和物 (0.2 g) が溶解している水溶液100 ml を用いたことを除いては上記(活物質合成例1)と同様にして粉末を得た。

【0080】

エックス線回折測定の結果、得られた粉末は空間群 $R\bar{3} / m$ に帰属される単一相であることがわかった。ICPの結果、 $\text{LiNi}_{0.165}\text{Mn}_{0.165}\text{Co}_{0.70}\text{O}_2$

組成を確認した。これを活物質B-11aとする。

【0081】

(活物質合成例9) $\text{LiNi}_{0.01}\text{Mn}_{0.04}\text{Co}_{0.95}\text{O}_2$ 被覆法 (B-12a)

25%アンモニア水(1g)に代えて25%アンモニア水(5g)を用い、金属原料溶液として、硫酸マンガン5水和物(3.89g)と硫酸ニッケル6水和物(2.83g)とヒドラジン1水和物(0.02g)が溶解している水溶液100mlを用いたことを除いては上記(活物質合成例1)と同様にして粉末を得た。

【0082】

エックス線回折測定の結果、得られた粉末は空間群 $R\bar{3}m$ に帰属される単一相であることがわかった。ICPの結果、 $\text{LiNi}_{0.01}\text{Mn}_{0.04}\text{Co}_{0.95}\text{O}_2$ 組成を確認した。これを活物質B-12aとする。

【0083】

(活物質合成例10) $\text{LiNi}_{0.04}\text{Mn}_{0.01}\text{Co}_{0.95}\text{O}_2$ 共沈法 (B-13b)

原料溶液として、硫酸マンガン5水和物(0.0176mol/l)と硫酸ニッケル6水和物(0.0703mol/l)と硫酸コバルト7水和物(1.67mol/l)とヒドラジン1水和物(0.0101mol/l)が溶解している原料溶液を用いたことを除いては、上記(活物質合成例4)と同様にして粉末を得た。

【0084】

エックス線回折測定の結果、得られた粉末は空間群 $R\bar{3}m$ に帰属される単一相であることがわかった。ICPの結果、 $\text{LiNi}_{0.04}\text{Mn}_{0.01}\text{Co}_{0.95}\text{O}_2$ 組成を確認した。これを活物質B-13bとする。

【0085】

(活物質合成例11) $\text{LiNi}_{0.42}\text{Mn}_{0.42}\text{Co}_{0.16}\text{O}_2$ 共沈法 (B-14b)

原料溶液として、硫酸マンガン5水和物(0.738mol/l)と硫酸ニッケル6水和物(0.738mol/l)と硫酸コバルト7水和物(0.282mol/l)とヒドラジン1水和物(0.0101mol/l)が溶解している原料溶液を用いたことを除いては、上記(活物質合成例4)と同様にして粉末を得

た。

【0086】

エックス線回折測定の結果、得られた粉末は空間群 $R\bar{3}m$ に帰属される単一相であることがわかった。ICPの結果、 $LiNi_{0.42}Mn_{0.42}Co_{0.16}O_2$ 組成を確認した。これを活物質B-14bとする。

【0087】

(活物質合成例12) $LiNi_{0.25}Mn_{0.25}Co_{0.5}O_2$ 共沈法 (B-15b)

原料溶液として、硫酸マンガン5水和物 (0.439 mol/l) と硫酸ニッケル6水和物 (0.439 mol/l) と硫酸コバルト7水和物 (0.88 mol/l) とヒドラジン1水和物 (0.0101 mol/l) が溶解している原料溶液を用いたことを除いては、上記(活物質合成例4)と同様にして粉末を得た。

【0088】

エックス線回折測定の結果、得られた粉末は空間群 $R\bar{3}m$ に帰属される単一相であることがわかった。ICPの結果、 $LiNi_{0.25}Mn_{0.25}Co_{0.5}O_2$ 組成を確認した。これを活物質B-15bとする。

【0089】

[リチウムマンガ산화物の調製]

$LiOH$ および MnO_2 を、元素比 $Li:Mn=1.08:1.92$ の割合で混合した懸濁水溶液とし、ロータリーエバポレータを用いて前記懸濁水溶液を減圧乾燥し、固形状の混合塩を得た。前記混合塩を乾燥空気(酸素分率20%)の気流下、温度 450°C で12時間仮焼成を行い、続いて温度 800°C で24時間加熱処理を行い、 $Li_{1.08}Mn_{1.92}O_4$ の組成の焼成物を得た。これを活物質Aとする。

【0090】

本実施例の以下の記載中にいう電池の作製手順を次に述べる。

【0091】

正極活物質と導電剤であるアセチレンブラックおよび結着剤であるポリフッ化ビニリデン(PVdF)を重量比85:10:5の割合で混合し、N-メチルー

2-ピロリドン (NMP) を加えて十分混練し、正極ペーストを得る。前記正極ペーストを厚さ $20\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔集電体上に両面塗布し、プレス加工し、正極を作製する。正極には正極端子を超音波溶接により溶接する。

【0092】

負極材料である人造黒鉛 (平均粒径 $6\ \mu\text{m}$ 、エックス線回折分析による面間隔 (d_{002}) $0.337\ \text{nm}$ 、c軸方向の結晶の大きさ (L_c) $55\ \text{nm}$) と N-メチル-2-ピロリドン (NMP) を加えて十分混練し、負極ペーストを得る。次に、前記負極ペーストを厚さ $15\ \mu\text{m}$ の銅箔集電体上に両面塗布後、プレス加工し、負極を作製する。負極には負極端子を抵抗溶接により溶接する。

【0093】

ポリプロピレン製の微孔膜をセパレーターとし、負極/セパレーター/正極の順に積層し、扁平形状に捲回し、極群を得る。

エチレンカーボネートおよびジエチルカーボネートを体積比 1 : 1 の割合で混合した混合溶媒に、含フッ素系電解質塩である LiPF_6 を $1\ \text{mol/l}$ の濃度で溶解させ、電解液を作成した。前記電解液中の水分量は $20\ \text{ppm}$ 未満とした。これを非水電解質として用いる。

【0094】

外装体として、ポリエチレンテレフタレート ($15\ \mu\text{m}$) / アルミニウム箔 ($50\ \mu\text{m}$) / 金属接着性ポリプロピレンフィルム ($50\ \mu\text{m}$) からなる金属樹脂複合フィルムを用い、前記正極端子及び負極端子の開放端部が外部露出するように注液孔となる部分を除いて気密封止する。

前記注液孔から一定量の非水電解質を注液後、真空状態で前記注液孔部分を熱封口し、設計容量 $800\ \text{mAh}$ の扁平形のリチウム二次電池を作製する。

【0095】

本実施例の以下の記載中にいう電池の評価試験方法について次に述べる。

【0096】

(初期充放電試験)

まず、温度 25°C において、初期充放電を 10 サイクル行う。充電条件は、電流 $0.1\ \text{ItA}$ (10 時間率)、 $4.2\ \text{V}$ 、15 時間の定電流定電圧充電、放電

条件は、電流 0.1 It A (10 時間率)、終止電圧を 3.0 V の定電流放電とする。このとき得られた放電容量を「初期放電容量 (mAh/g)」とする。

【0097】

(高率放電試験)

続いて、温度 25°C において、高率放電試験を行う。充電条件は、 0.2 It A (5 時間率)、 4.2 V の定電流定電圧充電とし、放電条件は、電流 2.0 It A (0.5 時間率)、終止電圧 3.0 V の定電流放電とする。このときの放電容量の前記初期放電容量に対する百分率を「高率放電性能値 (%)」とする。

【0098】

(高温充電試験)

放電末状態の電池をそれぞれ複数個用意し、 60°C に設定した恒温槽に設置し、電池が十分に 60°C に達したことを接点温度計で確認してから、 0.2 It A (5 時間率)、 4.2 V の定電流定電圧充電を行ない、このときの充電電氣量を測定する。次式によって「高温充電容量増加率 (%)」を算出する。

$$\text{高温充電容量増加率 (\%)} = \{ (\text{高温充電試験における充電電氣量}) - (\text{初期充放電試験における充電電氣量}) \} / (\text{初期充放電試験における充電電氣量}) \times 100$$

【0099】

(保存試験)

初期充放電試験に続き、充電末状態の電池をそれぞれ複数個用意し、 50°C の恒温槽中で7日間放置する。恒温槽から電池を取り出し、温度 20°C において、電流 0.1 It A 、終止電圧 3.0 V の定電流放電を行い「保存後放電容量」を測定する。各電池について、次の算出式に従い「自己放電率 (%)」を算出する。

$$\text{自己放電率 (\%)} = (\text{保存前放電容量} - \text{保存後放電容量}) / \text{保存前放電容量} \times 100$$

【0100】

次に、初期充放電試験と同一条件で1サイクルの充・放電を行う。これにより、得られた放電容量を「回復放電容量」とし、各電池について、前記「保存前放

電容量」に対する比を求め、「容量回復率 (%)」とする。

【0101】

(釘刺し試験)

1. 5 A、4. 2 V、15 時間の定電流定電圧充電を行った充電末状態の電池を用意し、電池の電極面に対して直交する方向に、直径 3 mm の金属光沢を有する鉄釘を 100 mm/秒の速度で、電池の 2/3 の厚さまで貫通させる。

【0102】

正極活物質として、上記した(活物質合成例 1～12)によって得られた活物質をそれぞれ単独で用い、電池を作製し、評価試験を行った。結果を活物質名と共に表 1 に示す。リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物については、一般式 $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{O}_z$ における $|a-b|$ の値と c の値を併記した。

【0103】

【表1】

活物質名	組成	a-b	c	初期放電容量 mAh/g	高率放電 性能値 %	高温充電容量 増加率 %
B-01a	$\text{LiNi}_{0.005}\text{Mn}_{0.005}\text{Co}_{0.99}\text{O}_2$	0.00	0.99	153	92	1.9
B-02a	$\text{LiNi}_{0.01}\text{Mn}_{0.01}\text{Co}_{0.98}\text{O}_2$	0.00	0.98	148	92	2.0
B-03a	$\text{LiNi}_{0.025}\text{Mn}_{0.025}\text{Co}_{0.95}\text{O}_2$	0.00	0.95	149	95	1.6
B-03b	$\text{LiNi}_{0.025}\text{Mn}_{0.025}\text{Co}_{0.95}\text{O}_2$	0.00	0.95	149	95	1.6
B-04a	$\text{LiNi}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{Co}_{0.90}\text{O}_2$	0.00	0.90	150	95	1.7
B-05b	$\text{LiNi}_{0.0835}\text{Mn}_{0.0835}\text{Co}_{0.833}\text{O}_2$	0.00	0.83	152	92	2.5
B-Co	LiCoO_2	---	1.00	156	83	3.7
B-11a	$\text{LiNi}_{0.165}\text{Mn}_{0.165}\text{Co}_{0.67}\text{O}_2$	0.00	0.67	151	88	5.0
B-12a	$\text{LiNi}_{0.01}\text{Mn}_{0.04}\text{Co}_{0.95}\text{O}_2$	0.03	0.95	146	92	3.0
B-13b	$\text{LiNi}_{0.04}\text{Mn}_{0.01}\text{Co}_{0.95}\text{O}_2$	0.03	0.95	151	94	4.0
B-14b	$\text{LiNi}_{0.42}\text{Mn}_{0.42}\text{Co}_{0.16}\text{O}_2$	0.00	0.16	158	83	9.1
B-15b	$\text{LiNi}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$	0.00	0.50	155	86	7.3
A	$\text{Li}_{1.08}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_4$	---	---	94	91	2.3

【0104】

合成方法の違いが性能に与える差について検討する。表 1 から明らかなように、被覆法で合成した活物質 B-03a と、共沈法で合成した活物質 B-03b とは、組成が共に $\text{LiNi}_{0.025}\text{Mn}_{0.025}\text{Co}_{0.95}\text{O}_2$ で表される。ここで、両者の電池性能には何ら差が現れていないことがわかる。

【 0 1 0 5 】

実際、ここに記載した組成範囲内であれば、Co 化合物上に Mn と Ni を被覆する「Mn-Ni 被覆手法」を採用しても、Mn と Ni と Co の「共沈製法」を採用しても、エックス線回折測定による回折線は $R 3 / m$ の単一相だけであり、それを裏付けるかのように電気的特性の傾向は同じとなる。このように、Co 比率が大きい場合は、Co の焼結性が高いため、単一の化合物が生成しているものと推定される。

【 0 1 0 6 】

前述したように、本発明に用いるリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物 (B) の合成方法としては「共沈製法」を用いても「Mn-Ni 被覆手法」を用いてもよいが、 $\text{Mn} + \text{Ni}$ 量が本発明の範囲を超える場合 (c の値が 0.7 以下の場合) は、前記「被覆手法」よりも前記「共沈製法」の方が有効的であることを本発明者らは確認している。これは、被覆量が多くなりすぎると、Co 化合物上に析出した Mn と Ni が剥離を起こすためである。また、焼成時に Mn や Ni、特に Mn の拡散が進まず、さらに優先的に Li と結びつこうとするため不純相が生成しやすく、うまく Mn-Ni-Co の固溶体が生成しないため、性能に差が出る可能性が大きいと考えられるからである。

【 0 1 0 7 】

次に、リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物 (B) の好ましい組成範囲について検討する。表 1 より明らかなように、一般式 $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{O}_2$ において $|a - b| < 0.03$ とし、且つ、 $0.8 \leq c < 1$ とすることにより、高温充電容量増加率が低い値に抑制されていることがわかる。即ち、高温で充電を行っても、正極活物質からのリチウムイオンの過度の引き抜きが抑制された正極活物質が得られた。

【 0 1 0 8 】

(実施例 1)

リチウムマンガ氧化物 (A) として前記「活物質 A」を用い、リチウムニッケルマンガコバルト複合氧化物 (B) として前記「活物質 B-03b」を用い、(A) : (B) = 9 5 : 5 の重量比で混合したものを正極活物質として用い、電池を作製した。これを本発明電池 1 とする。

【 0 1 0 9 】

(実施例 2)

(A) : (B) = 7 0 : 3 0 の重量比で混合したものを正極活物質として用いたことを除いては実施例 1 と同様にして電池を作製した。これを本発明電池 2 とする。

【 0 1 1 0 】

(実施例 3)

(A) : (B) = 5 0 : 5 0 の重量比で混合したものを正極活物質として用いたことを除いては実施例 1 と同様にして電池を作製した。これを本発明電池 3 とする。

【 0 1 1 1 】

(実施例 4)

(A) : (B) = 3 0 : 7 0 の重量比で混合したものを正極活物質として用いたことを除いては実施例 1 と同様にして電池を作製した。これを本発明電池 4 とする。

【 0 1 1 2 】

(実施例 5)

(A) : (B) = 1 0 : 9 0 の重量比で混合したものを正極活物質として用いたことを除いては実施例 1 と同様にして電池を作製した。これを本発明電池 5 とする。

【 0 1 1 3 】

(実施例 6)

リチウムマンガ氧化物 (A) として前記「活物質 A」を用い、リチウムニッケルマンガコバルト複合氧化物 (B) として前記「活物質 B-05b」を用い、(

A) : (B) = 5 0 : 5 0 の重量比で混合したものを正極活物質として用い、電池を作製した。これを本発明電池 6 とする。

【 0 1 1 4 】

(比較例 1)

前述の、正極活物質として「活物質 A」を単独で用いた電池を比較電池 1 とする。

【 0 1 1 5 】

(比較例 2)

前述の、正極活物質として「活物質 B-03b」を単独で用いた電池を比較電池 2 とする。

【 0 1 1 6 】

(比較例 3)

リチウムマンガン酸化物 (A) として前記「活物質 A」を用い、リチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物 (B) として前記「活物質 B-15b」を用い、(A) : (B) = 5 0 : 5 0 の重量比で混合したものを正極活物質として用い、電池を作製した。これを比較電池 3 とする。

【 0 1 1 7 】

本発明電池 1 ~ 6、比較電池 1 ~ 3 の初期充放電試験、高率放電試験、保存試験の結果を表 2 に示す。

【 0 1 1 8 】

上記初期容量試験に供した電池を前記「釘刺し試験」に供した。評価の目安として、釘を刺した際に、釘刺し部から白煙が確認できたか否かについて調べ、表 2 中に白煙が確認できたものを「×」印、白煙が観察できなかったものを「○」印で示した。

【 0 1 1 9 】

【表2】

	Bの活物質名	Bの混合比率 %	初期放電容量 mAh/g	高率放電 性能値 %	自己放電率 %	容量回復率 %	釘刺し試験
比較電池1	B-03b	0	94	91.0	15.4	90.9	○
本発明電池1	B-03b	5	97	91.1	15.3	91.0	○
本発明電池2	B-03b	30	114	91.8	12.0	94.2	○
本発明電池3	B-03b	50	119	92.2	10.9	96.0	○
本発明電池4	B-03b	70	133	92.6	10.2	97.1	○
本発明電池5	B-03b	90	144	93.8	9.6	97.9	○
比較電池2	B-03b	100	149	95.0	9.5	98.0	×
本発明電池6	B-05b	50	120	91.1	10.7	96.2	○
比較電池3	B-15b	50	117	87.3	9.3	96.7	○

【0120】

本発明電池1～5と比較電池1との比較から分かるように、リチウムマンガン酸化物（A）にリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物（B）を混合する

ことで、充放電容量が増加する。このことは、リチウムマンガ氧化物 (A) にリチウムニッケルマンガコバルト複合氧化物 (B) を混合しても、Li の挿入・脱離反応が阻害されることが無いことを示している。

【0121】

また、リチウムマンガ氧化物 (A) にリチウムニッケルマンガコバルト複合氧化物 (B) を混合することで、リチウムマンガ氧化物 (A) の欠点とされる自己放電率が抑制され、その後の回復を含めた保存特性が改善されており、リチウムマンガ氧化物 (A) にリチウムニッケルマンガコバルト複合氧化物 (B) を混合することでリチウムマンガ氧化物 (A) 自体の保存特性を改善する作用があることを示している。また、リチウムマンガ氧化物 (A) とリチウムニッケルマンガコバルト複合氧化物 (B) との混合比率は 30 : 70 ~ 90 : 10 とすることが特に好ましいことがわかる。

この作用の要因については、リチウムニッケルマンガコバルト複合氧化物 (B) を混合することで、リチウムニッケルマンガコバルト複合氧化物 (B) 中の Ni、Co が、保存中に生じるリチウムマンガ氧化物 (A) からの Mn^{2+} の溶出を抑制している事が挙げられるが、その機構については未だ明らかではない。

【0122】

また、リチウムマンガ氧化物 (A) にリチウムニッケルマンガコバルト複合氧化物 (B) を混ぜることで高率放電性能が改善されていることがわかる。ところが、比較電池 3 の結果にみるように、Co 組成比が少ないリチウムニッケルマンガコバルト複合氧化物を混合した場合には、高率放電特性は本発明電池 1 ~ 6 よりも悪いばかりでなく、リチウムマンガ氧化物 (A) を単独で用いた比較電池 1 よりも悪いものとなった。このように、リチウムニッケルマンガコバルト複合氧化物 (B) 中の Co 組成比は、電池の高率放電性能に大きく影響を与えるので、一般式 $Li_xNi_aMn_bCo_cO_z$ における c の値は 0.8 以上とすることが重要であり、 $0.8 \leq c < 1$ であることが好ましい。

【0123】

また、釘刺し試験の結果、正極活物質としてリチウムニッケルマンガコバルト複合氧化物 (B) を単独で用いた比較電池 2 については釘刺し部からの白煙が

確認できたが、リチウムマンガ氧化物（A）を混合した正極活物質を用いたその他の電池については白煙が確認されず、リチウムマンガ氧化物（A）が特徴とする熱安定性が維持されていた。なお、熱安定性に関する上記結果は、携帯電話サイズの電池であればリチウムニッケルマンガコバルト複合氧化物（B）単独であっても問題とはならないが、電池を大型化した場合には、電池自体のエネルギーが大きいため、万一にも熱暴走を起こす事態になると、周囲環境に大きな影響を与えることになる。このため大型電池では小型電池と比べると極めて高い熱安定性が求められる。従って、本実施例記載のサイズの電池において、釘差しを行っても変化を起こさないことが熱安定性の一つの目安になるものと考えている。

【 0 1 2 4 】

【発明の効果】

本発明によれば、リチウムマンガ氧化物（A）に、特定の組成を有する α - NaFeO_2 型層状構造のリチウムニッケルマンガコバルト複合氧化物（B）を混合することで、リチウムマンガ氧化物（A）の特徴である高い熱安定性を損なうことなく、特に自己放電を抑制し保存性能を向上させることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 スピネル構造を有するリチウムマンガン酸化物の特徴である高い熱安定性を維持し、自己放電を抑制し保存性能に優れたリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 正極と、負極と、非水電解質を備えたリチウム二次電池において、前記正極は、一般式 LiMn_2O_4 で表されスピネル構造を有するリチウムマンガン酸化物 (A) と、一般式 $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{O}_z$ で表され $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型層状構造を有するリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物 (B) とを含むことを特徴とするリチウム二次電池とすることで上記課題を解決できる。

但し、

$$0 < x \leq 1.3$$

$$|a - b| < 0.03$$

$$0.8 \leq c < 1$$

$$1.7 \leq z \leq 2.3$$

$$a + b + c = 1$$

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006688]

1. 変更年月日	1999年 7月 2日
[変更理由]	住所変更
住 所	大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号
氏 名	株式会社ユアサコーポレーション